

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-324832

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 2000-143555

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2000

(72)Inventor : SHINJO TAKASHI

## (54) RESIN COMPOSITION FOR TONER, AND TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for toner and a toner maintaining good offset resistance, low temperature fixing property and storage property and causing no fog due to production of fine powder in a developing machine.

SOLUTION: The resin composition for toner essentially comprises a polyester block copolymer having  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$  weight average mol.wt. and containing polyester blocks by condensation of aliphatic diols and dicarboxylic acids and polyester blocks by condensation of alicyclic diols and dicarboxylic acids.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-324832  
(P2001-324832A)

(43) 公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	G 03 G 9/087	識別記号	P I	G 03 G 9/08	3 3 1	2 H 0 0 5	チート・ド(参考)
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)							
(21) 出願番号	特願2000-143555(P2000-143555)	(71) 出願人	000002174	積水化学工業株式会社			
(22) 出願日	平成12年5月16日(2000.5.16)	(72) 発明者	新築 隆	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号			
			近賀真中賀都水口町泉1259 積水化学工業株式会社内				
		Fターム(参考)	2B005 A001 CA08 CA17 CA18 DM06 DA10 EA03 EJ08 E007				

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供する。

【解決手段】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック成分10～5モル%と、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有してなることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が130℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有してない炭素ポリエステル重合体を配合してなることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有することを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、複写機、プリンター等を使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものであり、詳しくは、静電荷電を現像する方式のうちのいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものである。

【0001】

【従来の技術】 電子写真等において静電荷電を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアと呼ばれる粉末あるいはガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電荷電に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、黒ロール等によって定着されて永久可複写となる。

【0002】 定着の方法としては、トナーに対して親油性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー面を圧接触させながら通過せしめることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

【0003】 しかしながら、上記低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熱定着ローラー表面に付着しそれが線に再転写するといったオフセット現象が起こり易くなったり、保存性が低下してしまうといった問題

がある。

【0004】 これらの問題に対して、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等のビスフェノールA誘導体をポリエステル樹脂のジオール成分として用いることにより、低温定着性、耐オフセット性及び保存性を改善させる多くの試みがある。しかしながら、近年、ビスフェノールAに内分泌攪乱物質の疑いが持たれ、飛散し易い粉体であるトナーの原料として使用することが好ましくないと考えられ始めている。これに加えて、ビスフェノールA誘導体含有ポリエステル樹脂の使用が、トナーの染料や顔料の劣化や定着後の耐光性において問題を呈している。

【0005】 このような問題を有するビスフェノールA誘導体は、脂環族ジオールを用いる方法が提案されている。例えば、特開平4-337741号公報には、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール、芳香族ジカルボン酸及び3価以上の多価カルボン酸からなる多価カルボン酸の縮重合により得られるポリエステル樹脂を結着材樹脂の主成分とした電子写真用トナーが開示されている。

【0006】 しかし、上記公報に開示されたトナーは、多価カルボン酸で架橋することにより、耐オフセット性は改善されるかも知れないが、低温定着性は十分なものではない。

【0007】 又、耐オフセット性と低温定着性とをバランスさせて上記問題に対応しようとする試みもある。これらの試みとして、例えば、低温定着性を改善しようとするための低分子量ポリエステル樹脂と、耐オフセット性を改善しようとするための高分子量ポリエステル樹脂とをブレンドする方法がある。しかし、上記方法を用いて、低分子量ポリエステル樹脂に、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール成分と、ジカルボン酸成分とをランダムに縮重合して得られるポリエステル樹脂は、低温定着性と保存性及び耐光性と関連する特性質とのバランスが難しく、低温定着性を改善させようとする、トナー保存性が低下したり、樹脂強度が低下し、現像機内で微粉の発生が著しくなり、カブリが起きるという別種の問題を引き起こすものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の欠点を改良しようとするもので、耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物は、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5$

\* [表1]  
点)の温度を意味するものである。  
[0024]

項 目	条 件
測定機	高圧式フローメーター (島津製作所CFT-500型)
測定試料	1.00 g (固形量 1.13mmのJIS標準試験片)
測定速度	20 Kg/cm <sup>2</sup>
測定時間	1 mmφ × 1 mm 40℃(片側用樹脂組成物の場合80℃)
測定温度	5 分
測定圧力	20 mm/min
測定時間	1.0 cd
測定速度	6±0.5 °C/min

×10<sup>4</sup>のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。  
[0010] 請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステル成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

[0011] 請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有しているものである。  
[0012] 請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。  
[0013] 請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体を配合しているものである。

[0014] 請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有しているものである。  
[0015] 本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0016] 上記脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。  
[0017] 上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクタカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の容易さやガラス転移点(T<sub>g</sub>)の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

[0018] 本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック (以下、

点)の温度を意味するものである。  
[0024]

項 目	条 件
測定機	高圧式フローメーター (島津製作所CFT-500型)
測定試料	1.00 g (固形量 1.13mmのJIS標準試験片)
測定速度	20 Kg/cm <sup>2</sup>
測定時間	1 mmφ × 1 mm 40℃(片側用樹脂組成物の場合80℃)
測定温度	5 分
測定圧力	20 mm/min
測定時間	1.0 cd
測定速度	6±0.5 °C/min

[0025] 上記軟化点は、後述する着色料として用いられる炭素料の種類等によって異なり、フルカラートナー用樹脂組成物においては、更に好ましくは120℃であり、モノクロカラートナー用樹脂組成物においては、フルカラートナー用樹脂組成物より若干高温帯りの130℃以下であることが好ましいのである。

[0026] 上記ポリエステルブロック共重合体には、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体 (以下、炭素ポリエステル重合体と略称する) が配合してトナー用樹脂組成物を調製することが好ましい。勿論、着色料として用いられる後述する炭素料の種類によらず、炭素ポリエステル重合体の配合の必要がない場合もあるが、特にモノクロトナー用樹脂組成物には、上記炭素ポリエステル重合体の配合によって耐オフセット性を顕著に改善することができる。

[0027] 上記炭素ポリエステル重合体は、内分泌攪乱物質の疑いがあるビスフェノールA誘導体を排除するものであり、例えば、3価以上のカルボン酸類及び/又は3価以上のアルコールと、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させ、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させた後、ジソシアネート化合物やエポキシ化合物等の炭素料を反応させて得られるものである。

[0028] 上記炭素ポリエステル重合体のフローク化点は、余り高いと、定着性が低下し、余り低いと耐オフセット性の改善効果が現出しないので、好ましくは120～200℃である。又、上記炭素ポリエステル重合体のガラス転移点(T<sub>g</sub>)は、余り低いと保存性が低下するもので、好ましくは50℃以上である。

[0029] 上記ポリエステルブロック共重合体に対する炭素料の配合量は、炭素料の配合量は、モノクロトナー用樹脂組成物の場合、炭素料の配合量は、炭素料の配合量が余り高いと定着性が低下し、余り低いと耐オフセ

ット性の改善効果が現出しないので、ポリエステルブロック共重合体20～90重量%に対して、炭素料がエステル重合体80～10重量%であることが好ましく、フルカラートナー用樹脂組成物の場合、若干量の炭素料がエステル重合体の含有によって耐オフセット性の改善効果が認められるが、余り多量に配合されると、かえって定着性を低下させるので、ポリエステルブロック共重合体100～80重量%に対して、炭素料がエステル重合体0～20重量%であることが好ましい。

[0030] 本発明のトナー用樹脂組成物は、本発明の目的を達成し得る範囲内で、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系共重合樹脂、エポキシ樹脂、クレタリン樹脂等のポリエステルブロック共重合体に対する炭素料がエステル重合体以外の樹脂が含有されてもよい。尚、上記ビニル系共重合体は、炭素構造をとっていてもよい。

[0031] X、本発明のトナー用樹脂組成物には、更に、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等が添加されてもよい。

[0032] 本発明のトナーの製造方法は特に限定されないが、通常、樹脂組成物中に、顔料、着色剤、電荷制御剤、更に必要に応じて、磁性トナー用磁性粉、流動性改善剤として疎水性シリカ等を分散混合し、乾燥・混練した後粉砕して製造される。尚、上記顔料は、樹脂組成物の重合時に分散させておいてもよい。

[0033] 上記顔料としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィンワックスなどが挙げられる。上記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ラングブラック、ローダミン-B、キナクリドン等が挙げられ、通常、樹脂組成物100重量部に対して1～10重量部添加される。

[0034] 上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との2種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、

×10<sup>4</sup>のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。  
[0010] 請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステル成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

[0011] 請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有しているものである。  
[0012] 請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。  
[0013] 請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体を配合しているものである。

[0014] 請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有しているものである。  
[0015] 本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0016] 上記脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。  
[0017] 上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクタカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の容易さやガラス転移点(T<sub>g</sub>)の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

[0018] 本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック (以下、

×10<sup>4</sup>のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。  
[0010] 請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステル成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

[0011] 請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有しているものである。  
[0012] 請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。  
[0013] 請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体を配合しているものである。

[0014] 請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有しているものである。  
[0015] 本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0016] 上記脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。  
[0017] 上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクタカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の容易さやガラス転移点(T<sub>g</sub>)の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

[0018] 本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック (以下、

×10<sup>4</sup>のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。  
[0010] 請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステル成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

[0011] 請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有しているものである。  
[0012] 請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。  
[0013] 請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体を配合しているものである。

[0014] 請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有しているものである。  
[0015] 本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0016] 上記脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。  
[0017] 上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクタカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の容易さやガラス転移点(T<sub>g</sub>)の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

[0018] 本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック (以下、

×10<sup>4</sup>のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。  
[0010] 請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステル成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

[0011] 請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有しているものである。  
[0012] 請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。  
[0013] 請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体を配合しているものである。

[0014] 請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有しているものである。  
[0015] 本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0016] 上記脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。  
[0017] 上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクタカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の容易さやガラス転移点(T<sub>g</sub>)の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

[0018] 本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック (以下、

例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ビリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷調節剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。これらの電荷調節剤は、通常、樹脂組成物100重量部に対して、0.1~10重量部添加される。

【0036】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0036】(フルカレートナート用樹脂組成物の製造)

(実施例1、2及び比較例1~4) 2リットル四つ口フラスコに、選流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、表2に示される配合組成で、ジカルボン酸類(脂肪族ジカルボン酸類)、ジオール類(1,4-シクロヘキサンジメタノール(CDH))又はエチレングリコール(EG)及びエステル化重合性モノ(ジブチルスズオキサイド(DBO))を仕込み、200℃で、生成する水を蒸留塔より留出せながらエステル化反応させた。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了させ、ポリエステルブロックAを得た。

【0037】別の2リットル四つ口フラスコで、表2に示される配合組成で、同様にしてポリエステルブロック\*

- ・フルカレートナート用樹脂組成物(①~④)
- ・荷電制御剤(保士谷化学社製、商品名「TP-302」)
- ・カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「MA-100」)
- ・ポリプロピレンワックス(三洋化成社製、商品名「E-MA-660P」)

【0041】更に、上記カーボンブラックに替えて、イエロー・ピグメント・イエロー、マゼンタにカーミン6B及びシアに銅フタロシアニンの各々を用いて上記同様フルカレートナートを作製した。

【0042】上記実施例1、2及び比較例1~5で得られたフルカレートナート用樹脂組成物及びこれらを用いたフルカレートナートの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表2及び表3に示した。

【0043】(1) 定着性 (定着温度)

得られたトナー6.0重量部を粒径約50~80μmの鉄粉キャリアー9.4.0重量部と混合して現像剤を作り、電子写真複写機に、該現像剤を用いて未定着画像より複写機が複写機として、複写機に曝して、電子写真複写機の複写機ロールの設定温度を1℃単位で上昇させて、最低定着温度を測定した。上記最低定着温度とは、定着画像をタイプライタ用砂消しゴムによって常法に従い消滅して、設定温度を順次高めて行き、定着画像が実質的にその濃度が変化しなくなる時の設定温度を定着温度とした。

【0044】尚、電子写真複写機は、富士ゼロックス社の「Acol 686」を試験用に改造したものを

りの発生が認められたものを「X」と評価した。

【0048】(5) 保存性

得られたトナーの各20gを採取して200mlの試験ビリンに封入し、50℃の恒温槽中に48時間保存した後、ホソカワミクロン社製「バウダーテスターPT-E」を用いて、振幅1mm、10秒間の条件で、試験を行い、目盛り250μmの篩上の残存量が1g以下であったものを「O」、1gを超えたものを「X」と評価した。

【表2】

	配合組成 (モル%)				物性	
	PAn	CDM	EG	触媒	重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	70℃軟化点 (℃)
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	70	84	—	0.063	0.86	62.1
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	30	—	36	0.027	—	—
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	50	60	—	0.045	1.28	107.8
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	50	—	60	0.045	0.89	124.2
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	95	114	—	0.085	—	—
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	5	—	6	0.005	—	—
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	30	36	—	0.027	2.80	117.2
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	70	—	84	0.063	—	—
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	50	60	—	0.045	3.50	137.4
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	50	—	60	0.045	—	—
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	50	—	60	0.045	0.28	91.5
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	100	60	0.090	2.60	—	62.4

【0051】

【表3】

接樹組成物	定着性 (定着温度) (°C)	耐刀性	定着面平 滑性(光沢)	面質 (0.71)	保存性	透明性
1 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体①	125	○	○	○	○	○
2 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体②	127	○	○	○	○	○
1 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体③	143	○	×	○	○	×
2 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体④	134	○	○	○	○	○
3 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体⑤	153	○	×	○	○	×
4 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体⑥	112	×	○	×	×	○
5 7 <sup>1</sup> 5 <sup>2</sup> 共重合体⑦	139	○	○	○	○	○

[illegible]

[0054]

【事4】

【0053】モノクロトナー用樹脂組成物の製造

14

13		配合組成 (モル%)					特性	
		ジメチル酸	ジメチル	3価のカルボン酸	触媒	70-軟化点 (°C)		ガラス転移点 (°C)
架橋ポリエチレン	TPA	100	PC	TEG	TMA	DBTO		
	100	82	18	14	0.01	143.2	62.5	
架橋ポリエチレン	TPA	100	NPG	DEC	TMA	DBTO		
	100	75	25	25	0.01	136.5	60.1	
架橋ポリエチレン	TPA	100	EG	PC	TEG	DBTO		
	100	40	50	10	14	0.01	128.4	58.2

【0055】得られた架橋ポリエステル樹脂に、先に得られた架橋ポリエステルブロック共重合体④〜⑥及びポリエーテル用樹脂組成物を用い、これを含む下配合物を混合し、150℃で溶融混練した後、ジェットミルで微細化し、約10μmに粉砕し、これに疎水性シリカ（日本アエロゾル社製、商品名「R972」）0.3重量%を添加混合して各タナーを得た。

【0056】「モノクロトナーの製造」

・モノクロトナー用樹脂組成物

・クロム含染料 (オリエント化学工業社製、商品名「F・トップS-34」)

## 1.5 重解部

サーボポンプミックス (三井化学社製) 商品名 [MA-1001]

ザロピロックス (三洋化成社製) 商品名「P-11-4660P」

100501 1979年4月15日 100501

100381 上記表題例3、4及び比較例6~10(特

られたモノクロドナ二用樹脂組成物及びこれらを用いた

モノクロトサニーの性能を評価するため、下記項目について

て、下記の方法に従って測

 $\eta$  表 5 及び表 6 に示した。

【0059】(1) 定着性 (定着温度)

得られたトナー6. 5重量部を粒径約 $50\sim 80\mu\text{m}$ の

鉄粉キヤリアー93.5重量部とを混合して現像剤を作

ったこと、及び試験に用いた電子写真複写機としてコニ

カ社製の「7050」を試験用に改造したものを用了

こと以外は、フルカラートナーと同様にして最低定着温

度を測定した。最低定着温度の判定方法としては、摺擦

オとして、タイプライター用砂消しゴムに替えて綿バツ

ドを用いて摺擦し、下式(1)で得られる定着強度が8

5%もしくはこれ以上の値となる設定温度を定着温度と

た。尚、紙(1)中の反像像面は、マクベス社製の反

濃度計「RD-914」を使用した。

1000

例	配合組成 (重量部)		特性	
	α'-β'重合体	架橋* β'α'β'	70-軟化点 (℃)	α'-β'転移点 (℃)
実施例 3	70 α'-β'重合体①	架橋* β'α'β' - 30	120.7	62.2
実施例 4	60 α'-β'重合体②	架橋* β'α'β' - 40	122.1	59.4
比較例 6	70 α'-β'重合体③	架橋* β'α'β' - 30	131.6	71.4
比較例 7	60 α'-β'重合体④	架橋* β'α'β' - 40	126.8	57.5
比較例 8	60 α'-β'重合体⑤	架橋* β'α'β' - 40	132.9	57.3
比較例 9	70 α'-β'重合体⑥	架橋* β'α'β' - 30	111.7	49.1
比較例 10	70 α'-β'重合体⑦	架橋* β'α'β' - 30	129.1	62.4

**[0064]**

【0065】表6より明らかなように、実施例3及び4のトナーは、低温でも良好な定着性を示し、前オプセツに強固に定着し得るものであり、熱や機械的摩擦によって微粉化した印刷や複写紙を汚染したり、粘着性によって複写紙を無用により汚染することのないものである。

ず、これらの顕性性能のバランスが良好に保持されて高品質なものであることが判る。これに対して、比較例6～10のトナーは、いずれも相対的に高い定着温度を示す。比較例9のトナーは、定着温度が低いが、保存性及びカプリの発生率等面質が悪く、使用に供し得ないものであることが判る。

**[0066]**

【発明の効果】本発明のトナー用樹脂組成物は、上述の

ように構成されているので、着色料の染振料等を強固に 30 一チャートである。

結着させると共に、強靱なトナリ塗膜を形成し、複写紙

【圖1】

